Ueber

Ortho-Tolylphosphorverbindungen

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Luiz da Rocha-Schmidt

aus Bunzlau in Schlesien.

Bunzlau.

Königliche Waisenhaus-Druckerei (L. Fernbach).

1895.

Referent: Prof. Dr. **Michaelis**.

Seiner lieben Mutter

in

Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0006

Die von A. Michaelis zuerst beschriebenen aromatischen Phosphine, welche den Phosphor im Benzolkern gebunden enthalten, können durch verschiedene Synthesen erhalten werden.

Das Paratolylphosphorchlorür wird nach der allgemeinen Reaction von Friedel-Crafts durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten und stellt eine farblose Krystallmasse dar, welche bei 25° schmilzt und bei 245° siedet. Durch Versetzung mit Wasser bildet es leicht die der phosphorigen Säure entsprechende paratolylphosphinige Säure, welche an der Luft beständig ist. Erst durch Kochen mit Salpetersäure geht sie in die Paratolylphosphinsäure, unter theilweiser Nitrirung, über. Die paratolylphosphinige Säure schmilzt bei 104°—105° und bildet mit Basen nur eine Reihe von Salzen: sie enthält demnach nur eine Hydroxylgruppe. Beim Erhitzen zeigt sie ein der phosphorigen Säure analoges Verhalten, indem sie sich in Paratolylphosphinsäure und ein substituirtes Phosphin spaltet.

$$3C_7H_7PO_2H_2 = 2C_7H_7PO_3H_2 + C_7H_7PH_2$$

Das Paratolylphosphin erstarrt bei — 7°, schmilzt bei 4°, siedet bei 178° und bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit von furchtbarem Geruch. An der Luft erstarrt es, indem es durch Oxydation in paratolylphosphinige Säure übergeht.

Durch Addition von Chlor an das Paratolylphosphorchlorür bildet sich leicht das Tetrachlorid, indem der Phosphor vom dreiwerthigen in den fünfwerthigen Zustand übergeht. Es ist eine dem Phosphorpentachlorid nicht unähnliche Masse, welche bei 42° schmilzt und aus Benzol in zugespitzten Säulchen krystallisirt. Durch Wasser geht das Tetrachlorid in die Säure über, indem als Zwischenproduct das Oxychlorid gebildet wird.

$$C_7H_7PCl_4 + H_2O = C_7H_7POCl_2 + 2HCl$$

$$C_7H_7POCl_2 + 2H_2O = C_7H_7PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2HCl$$

Das Paratolylphosphoroxychlorid ist eine dicke, farblose Flüssigkeit, welche bei 284—285° siedet und auch durch Ueberleiten von trockner schwefliger Säure über das Tetrachlorid erhalten werden kann.

$$C_7H_7PCl_4 + SO_2 = C_7H_7POCl_2 + SOCl_2.$$

Die Paratolylphosphinsäure krystallisirt in glänzenden, wollig verfilzten Nadeln und schmilzt bei 189°. Sie ist eine zweibasische Säure, bildet jedoch drei Reihen von Salzen: übersaure, saure und neutrale. Durch Brom wird sie gespalten in Monobromtoluol und Phosphorsäure, desgleichen zersetzt sie sich leicht durch Glühen mit Kalk und zwar in Toluol und Phosphorsäure. Durch oxydirende Mittel geht die Methylgruppe der Paratolylphosphinsäure in die Carboxylgruppe über und bildet eine substituirte Benzoësäure, die Parabenzophosphinsäure. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in atlasglänzenden Nadeln und schmilzt über 300°. Beim Erhitzen spaltet sie sich, unter theilweiser Verkohlung in Benzoësäure und Metaphosphorsäure. Von dieser dreibasischen Säure wurde nur das übersaure und das zweifach saure Salz dargestellt.

Das Metatolylphosphorchlorür wurde von Berghegger nach der von A. Michaelis angegebenen Methode aus Metaquecksilberditolyl und Phosphortrichlorid dargestellt. Es ist eine schwere, an der Luft rauchende, bei 235° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,282 bei 22°. Die Derivate des Metatolylphosphorchlorürs lassen sich nach den

bei den Paraverbindungen angegebenen Methoden gewinnen. Die metatolylphosphinige Säure bildet im Gegensatz zur analogen Paraverbindung ein Oel. Als einbasische Säure liefert sie eine Reihe von Salzen und giebt mit Phenylhydrazin eine additionelle Verbindung, welche bei 131° schmilzt.

Durch Chloraddition bildet sich aus dem Metatolylphosphorchlorür das Tetrachlorid, eine gelbe, dicke, ölige Flüssigkeit, die unter 0° zu einer gelben Krystallmasse erstarrt. Das daraus dargestellte Metatolylphosphoroxychlorid ist ein schwach bräunlich gefärbtes, schweres Oel, welches bei 275° siedet und das specifische Gewicht 1,3533 bei 18° besitzt. Durch Wasser geht es in die Metatolylphosphinsäure über, eine zweibasische Säure, welche ebenfalls drei Reihen von Salzen zu bilden vermag: übersaure, saure und neutrale. Im Gegensatz zur Paratolylphosphinsäure ist das übersaure Kaliumsalz der Metatolylphosphinsäure in Wasser sehr leicht löslich, wodurch sich diese beiden Säuren typisch von einander unterscheiden. Die Metatolylphosphinsäure krystallisirt in glanzlosen Nadeln, welche bei 116—117° schmelzen und in Alkohol, Aether, Wasser und Chloroform leicht löslich sind.

Bei der Einwirkung von Brom auf die Metatolylphosphinsäure resultirt eine Monobromtolylphosphinsäure, weisse nadelförmige Krystalle darstellend, deren Schmelzpunkt erst nach öfterem Umkrystallisiren bei 198° sich constant zeigt. Durch Erhitzen zerfällt diese Säure in Parabromtoluol und Phosphorsäure. Durch Chlorirung der Metatolylphosphinsäure entsteht eine Mono- und eine Trichlortolylphosphinsäure, welche bei 176°, beziehungsweise bei 190,5° schmelzen.

Die Metabenzophosphinsäure wird durch Oxydation der Metatolylphosphinsäure in weissen Nadeln erhalten, welche bei 245—246° schmelzen. Beim Erhitzen zeigt sie dasselbe Verhalten wie die Parabenzophosphinsäure, indem sie sich in Benzoësäure und Phosphorsäure spaltet. Von dieser dreibasischen Säure sind nur neutrale Salze bekannt.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Metabenzophosphinsäure entsteht das Chlorid dieser Säure, eine

bei 61° schmelzende weisse Krystallmasse, welche höher als Quecksilber siedet.

Das Orthotolylphosphorchlorür wurde zuerst von A. Michaelis und Paneck dargestellt, doch konnten die Derivate desselben wegen Substanzmangel nicht näher untersucht werden, was in der vorliegenden Arbeit an der Hand von genügendem Material gelungen ist.

Experimenteller Theil.

o-Quecksilberditolyl.

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

1 : 2,1 : 2

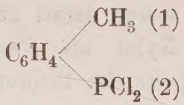
Dasselbe wurde zuerst von Ladenburg*) dargestellt und genau beschrieben. Analog dem Quecksilberdiphenyl wird es erhalten durch Kochen von o-Bromtoluol mit Natriumamalgam am Rückflusskühler bei Gegenwart von Essigäther. Die Mengenverhältnisse waren derart gewählt, dass auf 100 g o-Bromtoluol 150 g Xylol als Verdünnungsmittel, 10 g Essigäther und die doppelte der theoretisch berechneten Menge Natriumamalgam in Anwendung kamen. Die Benutzung von nur absolut trocknen Reagentien ist hierbei Bedingung, da ein geringer Wassergehalt die Ausbeute stark beeinträchtigt. Letztere liess sich durch Verwendung von niedrigprocentigem Natriumamalgam (2,7%) nicht verbessern, weshalb stets 8% Natriumamalgam in Anwendung kam. Ein sechsstündiges Kochen bei ca. 140° erwies sich als vollständig genügend und zweckmässig, da dadurch auch einer grösseren Harzbildung vorgebeugt wurde. Nach beendeter Reaction hatte sich eine grössere Menge Quecksilber und Bromnatrium, letzteres in Form

*) Annalen 173, 162.

eines feinen dichten Schlammes, abgeschieden. Aus diesem Reactionsproduct wurde das Quecksilberditolyl durch Abfiltriren und öfteres Auskochen des Niederschlages mit Benzol am Rückflusskühler in Lösung erhalten. Aus dem concentrirten Filtrat schied es sich krystallinisch aus und konnte durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol von dem hartnäckig anhaftendem Harz befreit werden. Es bildete dann grosse klare trikline Krystalle, welche den richtigen Schmelzpunkt von 107° zeigten. Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle 33,6% der Theorie, nämlich 30 g o-Quecksilberditolyl aus 100 g o-Bromtoluol. Dabei wurde stets das reine nach der Sandmeyer'schen Reaction dargestellte o-Bromtoluol in Anwendung gebracht, da das rohe o-Bromtoluol, ein Gemisch von p- und o-Verbindung, ganz minimale Ausbeuten ergeben hatte.

Ein Versuch, das o-Quecksilberditolyl aus reinem o-Chlortoluol*) bei Gegenwart von Essigäther darzustellen, misslang, da selbst nach 18stündigem Kochen am Rückflusskühler keine Reaction eingetreten war.

o-Tolylphosphorchlorür.



Dasselbe wurde nach den Angaben von Paneck durch 48stündige Einwirkung von Phosphortrichlorid auf o-Quecksilberditolyl im Druckrohr bei einer Temperatur von 180—190° dargestellt. Die Reaction erfolgt dann nach der Gleichung:

$$(C_6H_4 \cdot CH_3)_2 Hg + 2PCl_3 = 2C_6H_4CH_3PCl_2 + HgCl_2.$$

Das gepulverte Quecksilberditolyl wurde im Exsikkator getrocknet und das Phosphortrichlorid durch Fractioniren und Kochen am Rückflusskühler von Verunreinigungen und Salz-

*) Annalen 154, 171.

säure befreit. Besonders die Gegenwart der letzteren ist zu vermeiden, da sie im Sinne folgender Gleichung wirkt:

$$(C_6H_4 \cdot CH_3)_2Hg + 2HCl = 2C_6H_5 \cdot CH_3 + HgCl_2.$$

Um die Bildung des stets nachweisbaren o-Tolylquecksilberchlorids möglichst zu beschränken, wurde Phosphortrichlorid stets in 10—15 fachem Ueberschuss angewendet. Bei Berücksichtigung der angegebenen Punkte betrug die Ausbeute 78% der Theorie, nämlich 118 g Chlorür aus 150 g Quecksilberditolyl.

Das o-Tolylphosphorchlorür siedet constant bei 244° und stellt eine wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar mit dem specifischen Gewicht von 1,3067 bei 18,5°. Mit Wasser zersetzt es sich lebhaft unter Bildung der phosphinigen Säure nach der Gleichung:

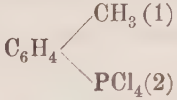
$$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot PCl_2 + 2H_2O = C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot P\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}(OH) + 2HCl.$$

Dieselbe stellt ein dickes, zähes Oel dar, welches sich in viel Wasser löst und beim Eindampfen desselben in Oeltröpfchen wieder ausgeschieden wird.

Auf diese Säure werde ich bei der o-Tolylphosphinsäure noch einmal zurückkommen.

o-Tolylphosphortetrachlorid.

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_3\,(1) \\ \diagdown PCl_4(2) \end{matrix}$$

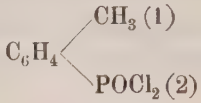


Dasselbe wurde durch Leiten von trocknem Chlorgas über o-Tolylphosphorchlorür erhalten und bildet eine durch überschüssiges Chlor gelbgrün gefärbte, krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 53—66°.

Die Chloraddition findet unter grosser Wärmeentwickelung statt, weshalb starke Kühlung nothwendig ist, um Zersetzungsproducte zu vermeiden. Zu letzterem gehört speciell das

o-Chlortoluol, dessen Bildung wohl beschränkt, jedoch nicht vollständig vermieden werden kann. Aus dem Chlorür krystallisirt das Tetrachlorid in gut ausgebildeten weissen Krystallen.

o-Tolylphosphoroxychlorid



konnte auf zwei verschiedene Arten dargestellt werden:

1. Durch Ueberleiten von trockener schwefliger Säure über o-Tolylphosphortetrachlorid nach der Gleichung:

$$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot PCl_4 + SO_2 = C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot POCl_2 + SOCl_2$$

   Durch fractionirte Destillation konnte das Thionylchlorid sehr leicht vom Oxychlorid getrennt werden;

2. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die sogleich zu besprechende o-Tolylphosphinsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\end{matrix} + 2PCl_5 = C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\PO\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\end{matrix} + 2HCl + 2POCl_3.$$

Die Reaction begann schon bei gewöhnlicher Temperatur und wurde durch schwaches Erwärmen weiter fortgeführt, bis keine Salzsäureentwickelung mehr zu beobachten war. Auch diese beiden Componenten sind durch fractionirte Destillation sehr leicht von einander zu trennen.

Das o-Tolylphosphoroxychlorid ist eine wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 273° siedet und das specifische Gewicht von 1,3877 bei 18,5° besitzt.

Die Chlorbestimmung wurde ausgeführt, indem das Oxychlorid im Stöpselglase durch Natronlauge zersetzt wurde, welche zu diesem Zweck aus metallischem Natrium dargestellt war.

Sie ergab folgende Zahlen:

0,5770 g Substanz lieferten 0,7986 g AgCl = 0,1975 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_7POCl_2$	
Cl = 33,97%	34,22%

Der gefundene Ueberschuss von 0,25% Cl findet wohl darin seine Erklärung, dass dem o-Tolylphosphoroxychlorid Salzsäuregas hartnäckig anhaftet, welches vollständig garnicht zu entfernen war.

o-Tolylphosphinsäure

$$C_6H_4\overset{CH_3}{\underset{PO\overset{OH}{OH}}{}}\ (1)\ (2)$$

wurde erhalten durch vorsichtiges Eintragen des Tetrachlorids in stark gekühltes Wasser, wodurch es sich unter bedeutender Wärmeentwickelung umsetzt nach der Gleichung:

$$C_6H_4\overset{CH_3}{\underset{PCl_4}{}} + H_2O = C_6H_4\overset{CH_3}{\underset{POCl_2}{}} + 2HCl$$

Das Oxychlorid sinkt als farbloses, schweres Oel zu Boden und zersetzt sich durch Wasser langsam, schneller unter gleichzeitigem Erwärmen zur Säure unter Salzsäurebildung, der Gleichung gemäss:

$$C_6H_4\overset{CH_3}{\underset{PO\overset{Cl}{Cl}}{}} + 2H_2O = C_6H_4\overset{CH_3}{\underset{PO\overset{OH}{OH}}{}} + 2HCl$$

Die klare Lösung wurde dann zur Entfernung der Salzsäure wiederholt mit Wasser zur Trockne eingedampft und schliesslich im evacuirten Exsikkator über Natronkalk der letzten Salzsäuremengen befreit. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Eine zweite Darstellungsweise der o-Tolylphosphinsäure wurde bei dem bereits erwähnten Versuch, die o-tolylphosphinige Säure krystallisirt zu erhalten, gefunden. Diese Säure

entsteht durch Behandlung des o-Tolylphosphorchlorürs mit Wasser als ein zähes, klebriges Oel. Es wurde wiederholt versucht, dasselbe aus Wasser zu krystallisiren, indem die Lösung bei ganz kleiner Flamme auf dem Wasserbade concentrirt wurde, doch immer schied sich diese Säure als Oel ab. Letzteres wurde in einen Rundkolben gebracht und mittelst Saugpumpe ein kräftiger Luftstrom über das an der Gefässwand haftende Oel geführt, um das anhängende Wasser daraus zu entfernen. Nach längerer Zeit begannen vom Rande her Krystalle sich zu bilden, und durch Uebergiessen mit Benzol kam die ganze Masse ins Krystallisiren. Diese Krystalle schmolzen bei 138—139° und nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 140°.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0,2404 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und Bleichromat verbrannt,

$$0{,}4279 \text{ g } CO_2 = 0{,}1167 \text{ g C}$$
$$0{,}1094 \text{ g } H_2O = 0{,}0121 \text{ g H}$$

Berechnet für: $C_7H_9PO_3$	Gefunden:
C = 48,84 %	48,44 %
H = 5,23 %	5,03 %

Aus dieser Verbrennung geht hervor, dass sich die o-tolylphosphinige Säure durch den Sauerstoff der Luft zur Phosphinsäure oxydirt hatte, worin sie mit dem Verhalten der phosphorigen Säure vollkommen übereinstimmt.

Die o-Tolylphosphinsäure stellt ein weisses Pulver dar, welches sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, sehr schwer dagegen in Benzol löst. Eine concentrirte wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten vollständig, indem eine strahlige, krystallinische Masse entsteht. Aus einem Gemisch von wenig Alkohol und viel Benzol wurde sie in schönen Krystallen erhalten. Zu einer directen Messung eigneten sich dieselben nicht. Den optischen Eigenschaften nach sind es monokline Krystalle von hexagonal-rhomboëdrischem Habitus. Die Säure

schmilzt bei 141° und spaltet bei stärkerem Erhitzen Toluol ab, unter Zurücklassung einer verkohlter Masse, welche freie Phosphorsäure enthält, so dass sich die Spaltung wahrscheinlich im Sinne der Gleichung

$$C_7H_7PO_3H_2 = C_7H_8 + HPO_3$$

vollzieht.

Mit Molybdänlösung giebt die o-Tolylphosphinsäure selbst keine Reaction. Von ihren Isomeren unterscheidet sie sich besonders in ihren Salzen, indem sie nicht, wie jene übersaure Salze zu bilden im Stande ist. Ferner ist ihr Verhalten gegen Chlor und Brom characteristisch, ein Verhalten, das genauer untersucht wurde, und weiter unten eingehend besprochen ist.

Salze der o-Tolylphosphinsäure.

o-tolylphosphinsaures Ammonium.

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO_2OH \cdot NH_4$.

Durch Eindunsten einer wässrigen Lösung der Phosphinsäure mit überschüssigem Ammoniak im Schwefelsäureexsikkator schied sich dieses Salz in Krusten von krystallinischem Gefüge und weisslich grauer Farbe aus. Es ist an der Luft nicht sehr beständig, indem es sich allmählich unter Bräunung zersetzt. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 219°.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,2015 g Substanz, mit Kupferoxyd und Bleichromat verbrannt, lieferten 12,4 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 770 mm Barometerstand.

II. 0,2065 g Substanz, mit Kupferoxyd und Bleichromat verbrannt, lieferten 12,9 ccm feuchten Stickstoff bei 16,5° und 765 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_7H_{12} \cdot PO_3N$	I.	II.
$N = 7{,}39\%$	$7{,}29\%$	$7{,}30\%$

Saures o-tolylphosphinsaures Barium.

$(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO_2 \cdot OH)_2Ba + H_2O$.

Zu einer wässrigen Phosphinsäurelösung wurde Barythydrat zugesetzt, der Ueberschuss durch Kohlensäure ausgefällt, abfiltrirt

und eingedampft, wodurch sich das Salz in krystallinischen Schuppen ausschied. Dasselbe wurde auf dem Filter gesammelt und das zerriebene lufttrockne Salz noch 4 Stunden im Schwefelsäureexsikkator getrocknet.

Bariumbestimmung.

0,353 g Substanz lieferten 0,1625 g $BaSO_4$ = 0,0955 g Ba.

Berechnet für:	Gefunden:
$(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO_2OH)_2Ba + H_2O$	
Ba = 27,56%	27,06%

Dasselbe Salz wurde erhalten durch Neutralisation einer Phosphinsäurelösung mit Bariumhydrat. Die trockne krystallinische Masse wurde zerrieben und noch 4 Stunden im Schwefelsäureexsikkator getrocknet.

Bariumbestimmung.

0,2838 g Substanz lieferten 0,1305 g $BaSO_4$ = 0,0767 g Ba.

Berechnet für:	Gefunden:
$(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO_2OH)_2Ba + H_2O$	
Ba = 27,56%	27,02%

Wasserbestimmung.

1,2491 g Substanz verloren nach 20stündigem Trocknen bei 110° 0,0428 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 3,62%	3,42%

o-tolylphosphinsaures Blei.

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>Pb.$$

Versetzt man eine wässrige Lösung des Ammoniumsalzes der Phosphinsäure mit einer Lösung von Bleinitrat, so fällt das Bleisalz als ein weisser, käsiger Niederschlag aus, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet wurde.

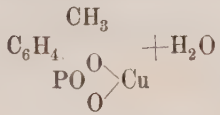
Aus verdünnter Essigsäure konnte es in rosettenförmig angeordneten Krystallen von perlmutterähnlichem Glanz erhalten werden.

Bleibestimmung:

0,1725 g Substanz lieferten 0,1089 g PbS = 0,0943 g Pb.

Berechnet für: $C_7H_7PO_3Pb$	Gefunden:
Pb = 54,78%	54,66%

o-tolylphosphinsaures Kupfer.



Dieses Salz wurde dargestellt, indem das Ammoniumsalz der Säure mit Kupfersulfat, das vorher mit Kupfercarbonat längere Zeit gekocht war, gefällt wurde. Es schied sich dabei als voluminöser Niederschlag von schwach blaugrüner Farbe aus. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. In viel Wasser löste sich das Kupfersalz und schied sich beim Abdunsten in kleinen zu Büscheln angeordneten Krystallen von blaugrüner Farbe ab. Dieselben verwitterten an der Luft allmählich und zerfielen dabei in ein schwach blau gefärbtes, loses Pulver.

Kupferbestimmung.

0,5195 g Substanz lieferten 0,1627 g Cu_2S = 0,1298 g Cu.

Berechnet für: $C_7H_9PO_4Cu$.	Gefunden:
Cu = 25,09%	24,98%

o-Tolylphosphinoxyd.

$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot PO_2$

Das Anhydrid der o-Tolylphosphinsäure entsteht bei der Einwirkung des o-Tolylphosphoroxychlorids auf o-Tolylphosphinsäure.

$$C_6H_4{}^{CH_3}_{POCl_2} + C_6H_4{}^{CH_3}_{PO{}^{OH}_{OH}} = 2C_6H_4{}^{CH_3}_{PO_2} + 2HCl$$

Die Verflüssigung des Ganzen begann beim Erwärmen und wurde bis zum Verschwinden der Salzsäureentwicklung fortgesetzt. Beim Abkühlen erstarrte das Oxyd zu einer glasartigen, harten Masse, welche an der Luft begierig Wasser anzog und sich dadurch leicht zur Phosphinsäure wieder umsetzte. Zur Reinigung wurde es in wenig heissen Benzol gelöst und beim Abkühlen in fester Form erhalten. Das zuerst wieder verflüssigte Benzol wurde abgegossen und der Rückstand erst bei 70° im Kohlensäurestrom und dann im Exsikkator getrocknet. Die Verbindung krystallisirt in kurzen, derben Krystallen.

Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung.

0,2160 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0,4304 g CO_2 = 0,1174 g C und 0,0936 g H_2O = 0,0104 g H.

Berechnet für: $C_7H_7PO_2$	Gefunden:
C = 54,54%	54,35%
H = 4,54%	4,81%

Anilid der o-Tolylphosphinsäure.

$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot PO(NH \cdot C_6H_5)_2$.

Dieses Säureanilid bildet sich aus o-Tolylphosphoroxychlorid und Anilin nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot POCl_2 + 4NH_2 \cdot C_6H_5 = C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot PO(NHC_6H_5)_2 + 2C_6H_5NH_2 \cdot HCl.$$

Die Reaction trat beim Zusammengiessen unter starker Wärmeentwickelung ein und wurde über der Flamme fortgesetzt. Die heisse Flüssigkeit erstarrt in Wasser gegossen zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse. Von dem gebildeten salzsauren Anilin wurde die neue Verbindung durch Kochen und Auswaschen mit Wasser befreit. Der unlösliche, schwach blau gefärbte Rückstand löste sich in heissem Alkohol und schied sich beim

Abkühlen in kleinen hellblauen Krystallen aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein weiss erhalten wurden, mit dem Schmelzpunkt von 234°.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2450 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0,6336 g CO_2 = 0,1728 g C und 0,1451 g H_2O = 0,0149 g H

Berechnet für: $C_{19}H_{19}PON_2$	Gefunden:
C = 70,81%	70,53%
H = 5,90%	6,08%

Stickstoffbestimmung.

0,2210 g Substanz mit Bleichromat verbrannt, lieferten 16,4 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 770 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,69%	8,84%

Einwirkung von Chlor auf die o-Tolylphosphinsäure.

Um die Constitution der bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Toluol im Phosphenylapparat von Michaelis und Lange [1]) erhaltenen Trichlortolylphosphinsäure zu erforschen, versuchten Paneck [2]) und Berghegger [3]) durch Chloriren der p- und m-Tolylphosphinsäure zu jener Säure zu gelangen. Die p-tolylphosphinige und die p-Tolylphosphinsäure erwiesen sich als nicht chlorirbar, denn es entstanden bei den mannigfach angestellten Versuchen, unter Trübung stets Spaltungsproducte, indem sich Chlortoluol und Phosphorsäure bildeten, welch' letztere mit Ammoniummolybdänlösung leicht nachgewiesen werden kann.

Dieselben Versuche, mit der m-Tolylphosphinsäure angestellt, lieferten bessere Resultate, indem eine einfach und dreifach chlorirte Phosphinsäure erhalten wurde. Der Schmelzpunkt der letzteren liegt allerdings bei 220°, während die von

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. VIII, 1316.
[2]) Inaugural-Dissertation Freiburg 1881.
[3]) Inaugural-Dissertation Rostock 1894.

Michaelis und Lange beschriebene Trichlortolylphosphinsäure bei 190,5° schmolz. Die Wahrscheinlichkeit der Identität dieser beiden Säuren liegt trotzdem sehr nahe, da der Schmelzpunkt derartiger Säuren auch durch geringe Mengen von Verunreinigungen sehr erheblich geändert wird. Für diese Vermuthung sprechen ferner noch die bei den Chlorirungsversuchen der o-Tolylphosphinsäure gefundenen Resultate.

Leitet man Chlor bei gewöhnlicher Temperatur in eine concentrirte o-Tolylphosphinsäurelösung, so bildet sich durch Spaltung Phosphorsäure und o-Chlortoluol, was durch qualitative Analyse bewiesen wurde.

Wendet man dagegen eine durch Eis gekühlte, verdünnte Säurelösung an, in welche man einen mässigen Chlorstrom einleitet, so scheidet sich ein reichlicher Niederschlag von weisser Farbe aus. Es wurde nun so lange Chlor eingeleitet, bis die Flüssigkeit schwach darnach roch. Nach einigem Stehen hatte sich der Niederschlag gut abgesetzt, wurde von der Flüssigkeit abfiltrirt und bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt. Die Analyse ergab alsdann, dass eine einfach chlorirte Tolylphosphinsäure vorlag.

Chlorbestimmung.

0,2025 g Substanz, mit CaO geglüht, lieferten 0,1422 g AgCl = 0,0352 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot PO(OH)_2$	
Cl = 17,23%	17,38%

In kaltem Wasser war der Niederschlag mässig löslich und schied sich daraus beim Erwärmen als schnell krystallisirendes Oel ab; desgleichen konnte er aus wässriger Lösung mittelst Salzsäure abgeschieden werden. In Alkohol ist er zerfliesslich leicht löslich und wurde aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser in schönen kleinen Krystallen erhalten, welche bei 205° schmolzen.

Monochlor-o-tolylphosphinsaures Silber.

$$CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Cl \cdot PO\begin{matrix}OAg\\OAg\end{matrix}$$

Durch Ausfällen der Ammoniumsalzlösung der Monochlor-o-tolylphosphinsäure mit Silbernitrat wurde das Silbersalz als weisser, flockiger Niederschlag abgeschieden, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und auf Thonscherben im evacuirten Exsikkator im Dunkeln getrocknet wurde.

Silberbestimmung.

0,2415 g Substanz lieferten 0,1664 g AgCl = 0,1253 g Ag

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_6 \cdot Cl \cdot PO_3Ag_2$	
Ag = 51,36%	51,24%

Um zu einer mehrfach gechlorten Tolylphosphinsäure zu gelangen, wurde die Monochlortolylphosphinsäure in Wasser gelöst und Chlor in bedeutendem Ueberschuss eingeleitet. Ganz besonders hierbei sind die angegebenen Vorsichtsmassregeln inne zu halten, da sonst sehr leicht Spaltungen eintreten.

So wurden z. B. bei einem Versuch, ausser freier Phosphorsäure, weisse dünne Krystalle erhalten, welche durch qualitative Analyse und durch ihren Schmelzpunkt (96°) als vierfach gechlortes Toluol erkannt wurden.

Nach längerem Stehen schieden sich aus der verdünnten Lösung weisse verfilzte Krystalle aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt von 240° zeigten. Die Analyse ergab eine Dichlor-o-tolylphosphinsäure.

Chlorbestimmung.

0,2229 g Substanz, mit CaO geglüht, lieferten 0,2639 g AgCl = 0,0653 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_5Cl_2PO(OH)_2$	
Cl = 29,46%	29,29%

Da eine dreifach chlorirte o-Tolylphosphinsäure nicht erhalten werden konnte, so dürfte damit wohl der höchste Grad der Wahrscheinlichkeit erreicht sein, dass die von

Michaelis und Lange gefundene mit der von Berghegger dargestellten Trichlortolylphosphinsäure identisch ist.

Dichlor-o-tolylphosphinsaures Silber.

$$CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot Cl_2 \cdot PO\begin{matrix}OAg\\OAg\end{matrix}$$

Aus einer mit Ammoniak neutralisirten Dichlor-o-tolylphosphinsäurelösung wurde das Silbersalz durch Zugiessen von Silbernitrat als weisser Niederschlag erhalten. Derselbe wurde decantirt, auf dem Filter ausgewaschen und 24 Stunden auf Thonscherben im Dunkeln im evacuirten Exsikkator getrocknet.

Silberbestimmung.

0,2675 g Substanz lieferten 0,1683 g AgCl = 0,1267 g Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_5 \cdot Cl_2 \cdot PO_3Ag_2$	
Ag = 47,47%	47,36%

Einwirkung von Brom auf o-Tolylphosphinsäure.

Die drei Tolylphosphinsäuren verhalten sich gegen Brom ähnlich wie gegen Chlor und unterscheiden sich dadurch von einander, wenn auch nicht mit solcher Schärfe, wie bei der Einwirkung des Chlors.

Die p-Tolylphosphinsäure wird durch Brom gespalten in Phosphorsäure und p-Bromtoluol, welche Reaction bei gewöhnlicher Temperatur verläuft und von Paneck zum Constitutionsbeweis des p-Quecksilberditolyl benutzt wurde.

Die m-Tolylphosphinsäure ist dagegen wieder sehr glatt zu bromiren, wie dasselbe auch beim Chloriren der Fall war. Durch directe Einwirkung von Brom auf die wässrige Säure wurde die Monobrom-m-tolylphosphinsäure erhalten, während nur ein ganz geringer Theil in Phosphorsäure und m-Bromtoluol gespalten wurde.

Die o-Tolylphosphinsäure steht in ihrem Verhalten ziemlich in der Mitte dieser beiden Säuren. Durch Einwirkung von Brom bei gewöhnlicher Temperatur, selbst auf sehr verdünnte Phosphinsäurelösungen, wurde stets Spaltung in Phosphorsäure und o-Bromtoluol beobachtet.

Die Versuche wurden deshalb dahin abgeändert, dass die berechnete Menge Brom in Form von Bromwasser in sehr kleinen Portionen der verdünnten Säurelösung bei gewöhnlicher Temperatur zugefügt wurde. Dabei wurde beobachtet, dass das Licht auf die Schnelligkeit der Bromirung einen ganz wesentlichen Einfluss hatte, indem dieselbe am schnellsten in directem Sonnenlicht verlief. Trotz alledem wurden auch in diesem Falle Phosphorsäure und o-Bromtoluol als Spaltungsproducte beobachtet. Durch Abfiltriren und vorsichtiges Eindampfen wurde ausserdem eine krystallinische Masse erhalten, welche durch öfteres Umkrystallisiren und Trocknen über Natronkalk von anhaftender Bromwasserstoffsäure befreit werden konnte. Der Schmelzpunkt schwankte ganz bedeutend und konnte nie constant gefunden werden. Er bewegte sich in den Grenzen von 135—202°; ausserdem wurde die Bromirung bei Gegenwart von rothem Phosphor vorgenommen, wobei dasselbe Reactionsproduct erhalten wurde.

Die auf verschiedene Arten erhaltenen Bromirungsproducte lösten sich in Alkali und wurden deshalb auch der quantitativen Analyse unterzogen, welche theils durch Glühen mit Calciumoxyd, theils nach der Methode von Carius ausgeführt wurden.

Brombestimmung.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_6H_3 \cdot Br \cdot CH_3 \cdot PO(OH)_2$	I.	II.	III.
Br = 33,62%	13,61%	24,62%	28,43%

Die Bildung von Monobromtolylphosphinsäure scheint daraus durchaus nicht unwahrscheinlich, wenn es auch nicht gelang, dieselbe im reinen Zustand zu erhalten.

Oxydation der o-Tolylphosphinsäure.

Durch Oxydation der Methylgruppe der o-Tolylphosphinsäure zur Carboxylgruppe musste man zu einer dreibasischen Säure, einer substituirten Benzoësäure, gelangen.

Nach den Erfahrungen von Paneck eignet sich hierzu allein die Oxydation mittelst Kaliumpermanganat: 15 g Phosphinsäure wurden in 1,5 l Wasser gelöst und Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaction zugefügt. Ein Vorversuch hatte ergeben, dass die Oxydation sehr langsam verläuft. Es wurde deshalb die Säurelösung in einen Rundkolben gefüllt, in welchem ein eingepasster Rührer lief, der mittelst einer kleinen Turbine getrieben wurde. Durch ein grosses Wasserbad wurde die Temperatur auf constanter Höhe von 50° gehalten. Die berechnete Menge Kaliumpermanganat (27,6 g) wurde in kleinen Portionen zugegeben und ab und zu Proben der Säure filtrirt, um die Geschwindigkeit der Oxydation beobachten zu können. Nach diesem Verfahren war die Oxydation erst nach $2^1/_2$ Monaten beendet. Die gut abgesetzte warme Lösung wurde dann filtrirt und das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, wodurch das Kaliumsalz der oxydirten Tolylphosphinsäure sich in freie Säure und Chlorkalium spaltete. Die trockne, fein zerriebene Masse wurde mit absolutem Alkohol mehrfach extrahirt und auf dem Wasserbade concentrirt. Dadurch erhielt man eine dicke Flüssigkeit von angenehmen, esterartigem Geruch, weshalb man zur Spaltung mehrfach mit Wasser und Salzsäure eindampfte. Man erhielt dadurch eine nahezu weisse Masse, welche aus sehr kleinen Krystallen bestand. Die Ausbeute blieb nur 2 Gramm hinter der theoretisch berechneten Menge zurück. Diese Säure schmilzt, im Vergleich zu der m- und p-Benzophosphinsäure auffallend niedrig, nämlich bei 172°. In Wasser und Alkohol löst sie sich leicht, garnicht dagegen in Aether und Benzol.

Die Analyse der mit Bleichromat verbrannten Substanz gab folgende Zahlen:

0,2435 g Substanz lieferten 0,3699 g CO_2 = 0,1009 g C und 0,0783 g H_2O = 0,0087 g H.

Berechnet für: $C_7H_7PO_5$	Gefunden:
C = 41,59%	41,43%
H = 3,47%	3,57%

Ganz besonders ist die o-Benzophosphinsäure characterisirt durch ihr Verhalten beim Erhitzen, wodurch sie sich scharf von der m- und p-Benzophosphinsäure unterscheidet. Die beiden Säuren spalten sich dabei so, dass Benzoësäure und Metaphosphorsäure entstehen. Erhitzt man die o-Benzophosphinsäure, so schmilzt sie erst und entwickelt dann, unter Zurücklassung von wenig verkohlter Substanz, weisse Dämpfe, welche sich zu einer weissen Masse condensiren. Dieses Sublimat schmolz bei 197 bis 205°, auch wenn es mit Wasser behandelt war und löste sich leicht in Alkali. Durch kohlensaures Natron-Kali und Salpeter zersetzt und mit Ammoniummolybdänlösung versetzt, gab es deutliche Phosphorsäurereaction. Zur quantitativen Analyse wurden in 20 durch Korken verschlossenen Reagenzgläser ganz kleine Portionen der Benzophosphinsäure erhitzt. Der untere Theil der Gläser wurde mit einem Diamant abgesprengt und das Sublimat durch Abspülen mit warmem Wasser in einem Becherglase gesammelt, filtrirt und eingedampft. Mit Bleichromat verbrannt, wurden folgende Zahlen gefunden:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1649 g Substanz lieferten 0,2467 g CO_2 = 0,0672 g C und 0,0545 g H_2O = 0,006 g H.

Berechnet für: $C_7H_7PO_5$	Gefunden:
C = 41,59%	40,81%
H = 3,47%	3,63%

Aus dieser Verbrennung, sowie aus den Silbersalzen der ursprünglichen Benzophosphinsäure und ihres Sublimats geht hervor, dass die o-Benzophosphinsäure beim Erhitzen unzersetzt sublimirt. — Ein Anhydrid der o-Benzophosphinsäure konnte hierbei nicht erhalten werden.

o-benzophosphinsaures Silber.

$$C_6H_4\begin{matrix}COOAg\\PO_{OAg}^{OAg}\end{matrix}$$

I. Die durch die Oxydation erhaltene Benzophosphinsäure wurde mit Ammoniak neutralisirt und Silbernitrat hinzugesetzt, wodurch das Silbersalz als weisser Niederschlag ausfällt. Derselbe wurde decantirt, auf dem Filter ausgewaschen und im Dunkeln im evacuirten Exsikkator getrocknet. Am Licht wird es leicht hellbraun.

II. Dasselbe Silbersalz wurde erhalten vom Sublimat der Benzophosphinsäure. Die Analysen beider Salze lieferten vollkommen übereinstimmende Zahlen:

Silberbestimmung.

I. 0,251 g Substanz lieferten 0,2051 g AgCl = 0,1544 g Ag.
II. 0,0657 g Substanz lieferten 0,0536 g AgCl = 0,0405 g Ag.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_7H_4PO_5Ag_3$	I.	II.
Ag = 61,95%	61,51%	61,69%

Chlorid der o-Benzophosphinsäure.

$$C_6H_4\begin{matrix}COCl\\PO_{Cl}^{Cl}\end{matrix}$$

Zur Darstellung desselben wurden ein Theil Säure (6,5 g) mit drei Theilen Phosphorpentachlorid (17,4 g resp. 20 g) zusammengebracht, wobei schon in der Kälte Reaction eintritt, welche man durch gelindes Erwärmen zu Ende führte. Es konnte die Einwirkung nach den von Berghegger gefundenen Resultaten im Sinne folgender Gleichung erwartet werden:

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\OH\\PO_{OH}\end{matrix} + 3PCl_5 = C_6H_4\begin{matrix}COCl\\Cl\\PO_{Cl}\end{matrix} + 3HCl + 3POCl_3$$

Das Phosphoroxychlorid destillirt leicht ab und lässt sich durch fractionirte Destillation vollkommen vom Säurechlorid trennen. Letzteres beginnt erst bei 260° zu destilliren, indem das Thermometer ganz allmählich bis auf 320° steigt. Das Destillat stellt eine klare, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, welche sich mit Wasser leicht zersetzt.

Chlorbestimmungen.

I. 0,5731 g Substanz, mit Natronlauge im Stöpselglase zersetzt, lieferten 0,7745 g AgCl = 0,1916 g Cl.

II. 0,4567 g Substanz, fünf Stunden bei 180° im Schiessrohr mit Silbernitrat und Salpetersäure erhitzt, lieferten 0,6531 g AgCl = 0,1615 g Cl.

III. 0,5363 g Substanz, mit CaO geglüht, lieferten 0,7800 g AgCl = 0,1929 g Cl.

IV. 0,7437 g Substanz, fünf Stunden bei 250° im Schiessrohr mit Silbernitrat und Salpetersäure erhitzt, lieferten 1,1225 g AgCl = 0,2777 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_6H_4 \cdot COCl \cdot POCl_2$	I.	II.	III.	IV.
Cl = 41,36%	33,43%	35,36%	35,96%	37,34%

Nach diesen Resultaten handelte es sich bei dem erhaltenen Chlorid offenbar um ein Gemisch zweier oder mehrerer Säurechloride.

Dasselbe wurde deshalb mit Wasser zersetzt und mehrfach mit Wasser eingedampft, um die gebildete Salzsäure zu entfernen. Aus der wässrigen Lösung schieden sich beim Erkalten weisse verfilzte Krystalle aus, welche, abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet, bei 137° schmolzen. Dieser Schmelzpunkt stimmt überein mit dem der o-Monochlorbenzoësäure, und da die qualitative Analyse die Gegenwart von Chlor und die Abwesenheit von Phosphor erwiesen hatte, wurden die erhaltenen Krystalle einer quantitativen Analyse unterzogen.

Chlorbestimmung.

0,1145 g Substanz lieferten, mit CaO geglüht, 0,1133 g AgCl = 0,0280 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4 \cdot Cl \cdot COOH$	
Cl = 22,68%	24,45%

Da aus dem Filtrat dieser Krystalle die o-Benzophosphinsäure isolirt und an ihren characteristischen Eigenschaften erkannt werden konnte, ist somit festgestellt, dass das erhaltene Säurechlorid aus einem Gemisch von o-Monochlorbenzoylchlorid und o-Benzophosphinsäurechlorid bestand.

Das zu diesem Versuch angewendete Phosphorpentachlorid war im Chlorstrom vorher sublimirt und in einem Ueberschuss von 2 g angewendet worden. Um die dadurch theilweise eingetretene Spaltung zu vermeiden, wurde bei einer zweiten Darstellung des Benzophosphinsäurechlorides ein Ueberschuss von Phosphorpentachlorid und die Gegenwart von freiem Chlor vermieden. Das frisch sublimirte Phosphorpentachlorid wurde zu diesem Zweck mit einigen Tropfen Phosphortrichlorid verrieben und statt der auf 3,7 g Säure berechneten Menge von 11,5 g Phosphorpentachlorid 11 g desselben in Reaction gebracht.

Die erste Fraction wurde bei 105—120° aufgefangen und bestand nur aus Phosphoroxychlorid. Dann stieg das Thermometer bis 260°, wobei wenig überging. Die dritte Fraction bestand aus dem Destillat, welches von 260° bis 350° überging und stellte eine wasserklare, nicht ganz erstarrende Flüssigkeit dar, die vierte Fraction siedete höher als Quecksilber und bestand aus einer gelbgefärbten Flüssigkeit, welche beim Erkalten vollkommen zu einer Krystallmasse erstarrte. Der Schmelzpunkt der zu Büscheln angeordneten Krystalle lag bei 54°.

Chlorbestimmung.

I. 0,5134 g Substanz von der dritten Fraction, mit Natronlauge zersetzt, lieferten 0,7780 g AgCl = 0,1925 g Cl.

II. 0,5908 g Substanz von der vierten Fraction, mit Natronlauge zersetzt, lieferten 0,9816 g AgCl = 0,2430 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_6H_4\overset{COCl}{\underset{POCl_2}{}}$	I.	II.
Cl = 41,36%	. . . 37,49%	. . . 41,13%

Es entspricht demnach das höchstsiedende Destillat dem Benzophosphinsäurechlorid, während die dritte Fraction wieder ein Gemisch zu sein scheint.

Es hatte sich also stets ein Gemisch von dem Chlorid der Benzophosphinsäure und der Monochlorbenzoësäure gebildet. Die Bildung des letzteren findet durch überschüssiges Phosphorpentachlorid statt, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4\overset{POCl}{\underset{POCl_2}{}} + PCl_5 = C_6H_4\overset{COCl}{\underset{Cl}{}} + PCl_3 + POCl_3$$

Aus dem gebildeten Chlorid der Chlorbenzoësäure entsteht dann durch Wasser die Monochlorbenzoësäure:

$$C_6H_4\overset{COCl}{\underset{Cl}{}} + H_2O = C_6H_4\overset{COOH}{\underset{Cl}{}} + HCl$$

Ganz dieselbe Reaction tritt bei dem Chlorid der p-Benzophosphinsäure ein, doch hier erst bei hoher Temperatur unter Druck.

o-Tolyldiäthylphosphin.

$$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot P(C_2H_5)_2$$

Die Ersetzung der beiden Chloratome des o-Tolylphosphorchlorür durch Aethylgruppen führt zu einem gemischten Phosphin und geschieht leicht mittelst Zinkäthyl. In den mit trockner Kohlensäure gefüllten Kolben bringt man etwas mehr als die berechnete Menge Zinkäthyl und lässt, unter stetigem Einleiten von Kohlensäure das mit Aether verdünnte Chlorür tropfenweise unter Umschütteln zufliessen. Die Reaction geht

dabei unter Wärmeentwickelung vor sich, indem sich zuerst die Doppelverbindung bildet, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\PCl_2\end{matrix} + Zn(C_2H_5)_2 = C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\P(C_2H_5)_2\end{matrix} \cdot ZnCl_2$$

Nach beendeter Reaction wird das überschüssige Zinkäthyl durch wasserhaltigen Aether zersetzt und durch Natronlauge die Doppelverbindung in Zinkchlorid und freies Phosphin gespalten, wobei letzteres sich in Gestalt kleiner Oeltröpfchen an der Oberfläche ansammelt. Durch Ausschütteln mit Aether trennt man das Phosphin von den Nebenproducten und erhält es so als wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 263°. Die Analysen der in Kugelröhrchen mit Bleichromat verbrannten Substanz lieferten folgende Zahen:

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

I. 0,2560 g Substanz lieferten 0,6820 g CO_2 = 0,1860 g C und 0,2280 g H_2O = 0,0253 g H.

II. 0,3490 g Substanz lieferten 0,9372 g CO_2 = 0,2556 g C und 0,3033 g H_2O = 0,0337 g H.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{11}H_{17}P$	I.	II.
C = 73,33%	72,65% . . .	73,23%
H = 9,44%	9,88% . . .	9,66%

o-Tolyltriäthylphosphoniumjodid.

$$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot P(C_2H_5)_3J.$$

Dieses gemischte quarternäre Phosphin wurde durch Addition von Jodäthyl an o-Tolyldiäthylphosphin erhalten. Es bildet sich direct beim Zusammengiessen dieser beiden Flüssigkeiten nach längerem Stehen, indem das Ganze zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle stieg von 151° durch zweimaliges Umkrystallisiren auf 162°, wobei er constant wurde. In Wasser und Alkohol

löst sich das Phosphoniumjodid leicht, garnicht dagegen in Aether und Benzol. Aus einer concentrirten warmen alkoholischen Lösung konnte es gut krystallisirt erhalten werden.

Jodbestimmung.

0,3510 g Substanz in Wasser gelöst und mit Silbernitrat und Salpetersäure versetzt, lieferten 0,2444 g AgJ = 0,1321 g J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{22}PJ$	
J = 37,79%	37,63%

o-Tolyldiäthylmethylphosphoniumjodid.

$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot P(C_2H_5)_2CH_3J$.

Dieses Additionsproduct bildet sich gleichfalls aus seinen Componenten beim Zusammengiessen derselben jedoch unter bedeutender Wärmeentwicklung und explosionsartigen Erscheinungen. Die dabei resultirende weisse Masse ist ebenfalls leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich dagegen in Aether und Benzol. Der Schmelzpunkt der mit Aether gereinigten Krystalle liegt bei 98°.

Jodbestimmung.

0,3736 g Substanz, in Wasser gelöst, mit Silbernitrat und Salpetersäure versetzt, lieferten 0,2716 g AgJ = 0,1468 g J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{20}PJ$.	
J = 39,44%	39,29%.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung des Herrn Professors Dr. A. Michaelis im chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer für seine Unterstützung bei meiner Arbeit, sowie für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen und Interesse meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.